



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 19 706 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 G 77/44
C 08 G 77/38
C 08 G 77/06
C 09 D 183/10
// C 09 D 11/10

②① Aktenzeichen: P 44 19 706.3
②② Anmeldetag: 6. 6. 94
④③ Offenlegungstag: 7. 12. 95

DE 44 19 706 A 1

⑦① Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:
Schlitte, Sabine, Dipl.-Chem. Dr., 41540 Dormagen,
DE; Eversheim, Hubertus, 42929 Wermelskirchen,
DE; Huggins, John Mitchell, Dipl.-Chem. Dr., 51373
Leverkusen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung flexibler Polyorganosiloxanharze

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen Polyorganosiloxanharzen.

DE 44 19 706 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen Polyorganosiloxanharzen.

Die Herstellung von Polyorganosiloxanharzen erfolgt entweder aus den entsprechenden Chlorsilanen durch Hydrolyse mit überschüssigem Wasser oder aus den entsprechenden Alkoxysilanen durch Hydrolyse mit unterstöchiometrischen Mengen an Wasser. In der Regel wird anschließend mit Säuren oder Basen kondensiert bzw. äquilibriert. Aus DE-OS 42 16 139 ist ein Verfahren bekannt, bei dem ein Gemisch aus verschiedenen Alkoxysilanen und Diorganosiloxanen mit Wasser in Gegenwart von Säure umgesetzt und anschließend durch Zugabe einer Base kondensiert wird. Die nach bekannten Verfahren hergestellten Siloxanharze weisen eine überwiegend verzweigte Struktur und eine statistische Verteilung der Siloxaneinheiten auf.

Flexible Siloxanharze finden, da diese nach Aufbringen auf einem Substrat und Härtung über eine gute Biegestabilität und Reißfreiheit verfügen, hauptsächlich als Beschichtungsmaterial Anwendung. Flexible Siloxanharzbeschichtungen können nach den bekannten Verfahren nur dann erhalten werden, wenn das Harz über Diorganosiloxyeinheiten verfügt. Zur Gewährleistung der flexiblen Eigenschaften sind jedoch große Mengen an Diorganosiloxyeinheiten im Harz notwendig. Harze mit großen Mengen an Diorganosiloxyeinheiten sind teuer und weisen zudem eine geringere Kratzfestigkeit und Wärmebeständigkeit auf. Diese Harze können auch zu einer erhöhten Bildung an unerwünschten verdampfbaren Siloxanen bei der Applikation sowie bei der Wärmebelastung führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Verfahrens zur einfachen Herstellung flexibler Siloxanharze mit geringem Diorganosiloxananteil.

Es wurde nun gefunden, daß die Umsetzung des Teilhydrolysats eines Alkoxysiloxangemisches mit einem SiOH-endgestoppten Polydialkylsiloxan in Gegenwart von bestimmten Basen als Katalysator zu flexiblen Siloxanharzen führt. Überraschenderweise werden dadurch qualitativ hochwertige, flexible Siloxanharze auch bei geringen Dialkylsiloxananteilen erhalten. Auch die Verwendung anderer Katalysatoren führt zu Harzen geringer Flexibilität.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von flexiblen Polysiloxanharzen, wonach das Teilhydrolysats eines Organoalkoxysilans in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel in Gegenwart eines Kondensationskatalysators mit einem SiOH-endgestoppten Polydialkylsiloxan umgesetzt und anschließend neutralisiert wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden vorzugsweise 4 Stufen durchlaufen.

1. die Umsetzung mindestens eines Silans der Formel



und gegebenenfalls einem oder mehreren Silanen der Formel

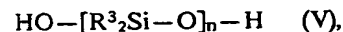


wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander einem einwertigen organischen Rest entsprechen und X die Bedeutung von Chlor hat,

mit einem Alkohol und einer unterstöchiometrischen Menge an Wasser in Gegenwart eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels und der anschließenden Abtrennung oder Abdestillation der alkoholischen Phase

2. die Umsetzung des aus 1. erhaltenen Teilhydrolysats mit einer Base gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur,

3. die Reaktion der aus 2. erhaltenen alkalischen Lösung mit einem Tetraalkoxysilan bzw. einem Teilhydrolysat eines Tetraalkoxysilans und mit einem Polysiloxan der Formel (V)



wobei n im Durchschnitt 4 bis 5000 ist, R^3 innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann und die Bedeutung eines einwertigen organischen Restes hat und

4. die Neutralisation der Reaktionslösung aus 3. mit einer Säure, wobei anschließend das Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann in den Silanen der Formel (I), (II), (III) oder (IV) X ganz oder teilweise einem Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen entsprechen, oder für das Silan (III) entsprechende cyclische Siloxane eingesetzt werden. Werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Alkoxysilane bzw. cyclische Siloxane eingesetzt, so erfolgt vorzugsweise keine Zugabe von Alkohol zum Reaktionsgemisch und bei der Hydrolyse wird eine anorganische Säure, wie beispielsweise HCl oder H_2SO_4 als Katalysator zugegeben.

In der Regel entsteht bei beiden Verfahrensvarianten nach der 1. Stufe ein Teilhydrolysat des entsprechenden Alkoxysiloxangemisches, wobei der Alkoxygehalt von der zugegebenen Wassermenge abhängig ist. Bei der ersten Verfahrensvariante werden lediglich in einem Verfahrensschritt die Chlorsilane zu Alkoxysilanen umgewandelt und hydrolysiert.

Bei den Resten R^1 , R^2 und R^3 handelt es sich jeweils unabhängig voneinander vorzugsweise um einen organischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt haben die Reste R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander die Bedeutung von Methyl, Vinyl, Phenyl oder einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_2-C_{18} Alkylrest.

Beispiele der erfindungsgemäß einsetzbaren Silane sind CH_3SiCl_3 , $PhSiCl_3$, $(CH_2=CH)SiCl_3$, $SiCl_4$, $C_8H_{17}SiCl_3$, $(CH_3)_3SiCl$, $(CH_2=CH)(CH_3)_2SiCl$, sowie die entsprechenden Methoxy- oder Ethoxysilane und $(CH_3)_2SiCl_2$, $CH_3(CH_2=CH)SiCl_2$, Ph_2SiCl_2 , $CH_3(C_8H_{17})SiCl_2$ sowie deren entsprechende Cyclosiloxane, wie $[(CH_3)_2SiO]_n$.

Bei der 1. Stufe bestehen vorzugsweise mindestens 70 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 100 Mol-%, des Silangemisches aus Silanen der Formel (I) und (II).

Die (R^3SiO) -Siloxyeinheiten aus dem Polysiloxan (V) sollen vorzugsweise 1 bis 30 Mol-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Mol-%, bezogen auf die gesamten Siloxyeinheiten betragen.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare organische Lösungsmittel sind lineare sowie aromatische Koh-

lenwasserstoffe, wie Hexan, Xylol, Toluol, oder Chlorbenzol. Als Alkohol werden vorzugsweise Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder n-Butanol eingesetzt.

Beispiele für die in der 3. Stufe eingesetzten bevorzugten Tetraalkoxysilane sind $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$.

In der 2. Stufe wird vorzugsweise eine Alkalimetallhaltige Base eingesetzt, wobei NaOH , KOH , NaOCH_3 , LiC_4H_9 oder KH bevorzugt sind.

Beispiele für die in der 3. Stufe eingesetzten Polysiloxane (v) sind lineare SiOH -endgestoppte Polydialkylsiloxane. Die Polysiloxane können auch geringe Mengen an Verzweigungen enthalten. Der organische Rest R^3 ist vorzugsweise Methyl, Vinyl oder Phenyl. Besonders bevorzugt sind SiOH -endgestoppte Polydimethylsiloxane mit durchschnittlich 10 bis 1000 Dimethylsiloxeinheiten.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird in der 1. Stufe vorzugsweise ein Gemisch aus Chlorsilan, Alkoxysilan oder Siloxan und dem organischen Lösungsmittel vorgelegt, ein Gemisch aus Alkohol und Wasser zugegeben und vermischt. Der Alkohol kann auch zuerst zugegeben und anschließend die Zwischenlösung mit Wasser versetzt und gerührt werden.

Die in Stufe 1. in unterstöchiometrischer Menge eingesetzte Wassermenge darf bei der Hydrolyse in der Regel 0,4 Mol Wasser pro Mol Chlor- bzw. Alkoxygruppen im Silangemisch nicht überschreiten, da sonst ein unlösliches Gel erhalten wird. Vorzugsweise wird in Stufe 1. 0,20 bis 0,4 Mol Wasser pro Mol Chlor- bzw. Alkoxygruppe im Silangemisch, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,35 Mol Wasser, pro Mol Chlor- bzw. Alkoxygruppen zugegeben.

Die Menge an Alkohol kann beliebig sein. Vorzugsweise werden 0,5 bis 2 Mol Alkohol pro Mol Chlorgruppe eingesetzt.

Bei der Hydrolyse entsteht Chlorwasserstoff der vorzugsweise über einem Kühler aus dem Reaktionsgefäß geführt und einem Wäscher zugeführt wird.

Die 1. Stufe wird vorzugsweise bei einer Reaktionstemperatur, die die Siedetemperatur des am niedrigsten siedenden Silans nicht übersteigt, durchgeführt.

Nach Beendigung der Hydrolyse wird die alkoholische Phase abgetrennt. Vorzugsweise wird der Alkohol zusammen mit dem Rest HCl destillativ entfernt. Dabei soll die Temperatur vorzugsweise den Siedepunkt des organischen Lösungsmittels nicht überschreiten.

Bei der 2. Stufe wird die Siloxanlösung mit soviel Base versetzt und gerührt bis eine alkalische Lösung mit vorzugsweise mindestens 500 ppm KOH oder einem Äquivalent dazu erhalten wird. Anschließend kann die Lösung gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise 100 bis 150°C , kondensiert bzw. äquilibriert werden.

Bei der 3. Stufe wird die alkalische Lösung vorzugsweise zuerst mit einem Tetraalkoxysilan oder einer Teilhydrolysat eines Tetraalkoxysilans versetzt um ein Alkaliorganosilikat in situ zu bilden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das Alkaliorganosilikat als milder Kondensationskatalysator eingesetzt. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann Alkalisilikat direkt als Base in der 2. Stufe eingesetzt werden. Anschließend wird die Lösung mit dem Polysiloxan vermischt und bei einer Temperatur von vorzugsweise 60 bis 100°C zur Reaktion gebracht. Die Lösung soll vorzugsweise 0,5 bis 5 h bei dieser Temperatur gerührt werden.

Bei der 4. Stufe wird die Lösung mit einer Säure neu-

tralisiert und dann gerührt. Vorzugsweise wird Essigsäure oder HCl zur Neutralisation eingesetzt. Anschließend wird die Siloxanharzlösung destillativ teilweise oder vollständig vom Lösungsmittel befreit.

Die erfindungsgemäßen Polysiloxanharze eignen sich für alle Anwendungen, für die bisher Polysiloxanharze eingesetzt werden. Die Flexibilität des Harzes kann durch Variation des Anteils an Polydialkylsiloxan im Harz gezielt eingestellt werden. Die erfindungsgemäßen Polysiloxanharze finden in Lack- oder andere Beschichtungssystemen, wie z. B. Druckfarben, Verwendung.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispielen weiter erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu 1010 g (4,8 Mol) Phenyltrichlorsilan, 712 g (4,8 Mol) Methyltrichlorsilan und 500 g Xylol wird unter starkem Rühren ein Gemisch aus 608 g (19 Mol) Methanol und 136 g (7,56 Mol) Wasser innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Bei der Reaktion entsteht Chlorwasserstoff, der über einem Kühler einen Wäscher zugeführt wird. Überschüssiges Methanol und gelöstes HCl werden bei 100°C und 100 mbar abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird mit einer 10%igen methanolischen KOH -Lösung bis auf einen Gehalt von 800 bis 1000 ppm KOH versetzt und 3 Stunden bei 130°C kondensiert. Bei 100°C wird dann 2,3 g Tetraethoxysilan zugegeben. Anschließend wurde 79 g (1,06 Mol Me_2SiO) eines SiOH -endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von 500 mPa·s bei 20°C zugefügt und die Mischung 3 Stunden bei 100°C gerührt. Man neutralisiert die Reaktionsmasse mit 2 g Essigsäure und destilliert das Lösungsmittel bei 150°C und 10 mbar ab. Nach Abkühlen und Filtration erhält man ein Polysiloxanharz mit einer Viskosität von 70 mPa·s und einem Methoxygehalt von etwa 26 Gew.-%.

Das Harz wurde mit 1 Gew.-% Dibutylzinndilaurat und 1 Gew.-% Titantrabutylat vermischt. 1 g der Mischung wurde auf einem Blechdeckel von 75 mm Durchmesser verteilt. Die Trockenzeit bis zur Herstellung eines klebfreien Films bei Raumtemperatur betrug etwa 3 Stunden. Nach einer 1stündigen Härtung bei 120°C wurde die Elastizität des Films anhand der Biegewinkel bis zum Reißen des Films beurteilt. Auch bei einem Biegewinkel von 180° wurden keine Risse im Film beobachtet.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Wie in Beispiel 1 wird aus 1010 g Phenyltrichlorsilan, 712 g Methyltrichlorsilan in 500 g Xylol durch Reaktion mit 608 g Methanol und 136 g Wasser ein Hydrolysat hergestellt. Das überschüssige Methanol und gelöstes HCl werden bei 100°C und 100 mbar abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird dann mit einer 10%igen methanolischen KOH -Lösung bis auf einen Gehalt von 800 bis 1000 ppm KOH versetzt und 3 Stunden bei 130°C kondensiert. Anschließend wurde ohne Tetraethoxysilanzugabe die Lösung 79 g eines SiOH -endgestoppten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität bei 20°C von 500 mPa·s zugefügt und 3 Stunden bei 100°C gerührt. Man neutralisiert die Reaktionsmasse mit 2 g Essigsäure und destilliert das Lösungsmittel bei 150°C und 10 mbar ab. Nach Abkühlen und Filtration erhält man

ein Polysiloxanharz mit einer Viskosität von 50 mPa·s und einem Methoxygehalt von etwa 26 Gew.-%.

Das Harz wurde mit 1 Gew.-% Dibutylzinndilaurat und 1 Gew.-% Titanterabutylat vermischt. 1 g der Mischung werden auf einem Blechdeckel von 75 mm Durchmesser verteilt. Die Trockenzeit betrug etwa 4 Stunden. Nach einer 1stündigen Härtung bei 120°C wurde bei einem Biegewinkel von nur 30° das Reißen des Films beobachtet.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Wie in Beispiel 1 wird aus 1010 g (4,8 Mol) Phenyltrichlorsilan, 712 g (4,8 Mol) Methyltrichlorsilan und 137 g (1,07 Mol) Dimethyldichlorsilan in 500 g Xylol durch Reaktion mit 608 g Methanol und 155 g (8,63 Mol) Wasser ein Hydrolysat hergestellt. Das überschüssige Methanol und gelöstes HCl werden bei 100°C und 100 mbar abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird dann mit Soda neutralisiert und bei 150°C und 10 mbar vom Lösungsmittel befreit. Nach Abkühlen und Filtration erhält man ein Polysiloxanharz mit einer Viskosität von 50 mPa·s und einem Methoxygehalt von etwa 25 Gew.-%.

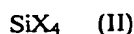
Das Harz wurde mit 1 Gew.-% Dibutylzinndilaurat und 1 Gew.-% Titanterabutylat vermischt. 1 g der Mischung wurde auf einem Blechdeckel von 75 mm Durchmesser verteilt. Die Trockenzeit betrug etwa 3 Stunden. Nach Härtung für 1 Stunde bei 120°C wurde bei einer Biegewinkel von nur 300 das Reißen des Films beobachtet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von flexiblen Polysiloxanharzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Teilhydrolysat eines Organoalkoxysilans in einem wasserunlöslichen Lösungsmittel in Gegenwart eines Kondensationskatalysator mit einem SiOH-endgestoppten Polydialkylsiloxan umgesetzt und anschließend neutralisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß folgende 4 Stufen durchlaufen werden

1. die Umsetzung mindestens eines Silans der Formel



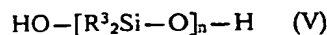
und gegebenenfalls einem oder mehreren Silanen der Formel



wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander einem einwertigen organischen Rest entsprechen und X die Bedeutung von Chlor hat, mit einem Alkohol und einer unterstöchiometrischen Menge an Wasser in Gegenwart eines wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels und der anschließenden Abtrennung bzw. Abdestillation der alkoholischen Phase,

2. die Umsetzung des aus 1. erhaltenen Teilhydrolysat mit einer Base gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur,

3. die Reaktion der aus 2. erhaltenen alkalischen Lösung mit einem Tetraalkoxysilan bzw. einem Teilhydrolysat eines Tetraalkoxysilans und mit einem Polysiloxan der Formel (V)



wobei n im Durchschnitt 4 bis 5000 ist, R^3 innerhalb des Moleküls gleich oder verschieden sein kann und die Bedeutung eines einwertigen organischen Restes hat und

4. die Neutralisation die Reaktionslösung aus 3. mit einer Säure, wobei anschließend das Lösungsmittel ganz oder teilweise entfernt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß in den Silanen der Formeln (I), (II), (III) oder (IV) X ganz oder teilweise einem Alkoxyrest mit 1 bis 4 C-Atomen entspricht, oder für das Silan (III) entsprechende cyclische Siloxane eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Stufe 1. nur Alkoxysilane bzw. cyclische Siloxane eingesetzt werden, keine Zugabe von Alkohol zum Reaktionsgemisch erfolgt und bei der Hydrolyse eine anorganische Säure als Katalysator zugegeben wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander die Bedeutung von Methyl, Vinyl, Phenyl oder einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls substituierten C_2 bis C_{18} -Alkylrest haben.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens 70 Mol-% des Silangemisches aus Silanen der Formel (I) und (II) bestehen.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die (R^3SiO) -Siloxeinheiten aus dem Polysiloxan der Formel (V) 1 bis 30

Mol-%, bezogen auf die gesamten Siloxy-Einheiten betragen.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß in Stufe 1 0,2 bis 0,4 Mol Wasser pro Mol Chlor- bzw. Alkoxygruppe im Silangemisch zugegeben werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Alkalisilikat als Kondensationskatalysator eingesetzt wird.